

第 部門

竹炭を用いた水素発酵技術に関する基礎的研究

大阪工業大学大学院工学研究科 学生員 ○藤村匡宜 山尾博之
 大阪工業大学工学部環境工学科 正会員 古崎康哲 石川宗孝
 大阪工業大学工学部環境工学科 非会員 小川眞

1. はじめに

バイオマスの効率的利用法の一つとして、水素を取り出し、エネルギー変換効率の高い燃料電池に供給して熱・電気を同時生産することが考えられる。

水素発酵では、発酵代謝物である揮発性脂肪酸(以下VFA)が生成するが、これが高濃度で発酵槽内に蓄積すると低 pH による発酵阻害が起こる。そのため、VFAが蓄積しないように負荷や滞留時間の設定、pH 調整等を行う必要がある。

竹炭は、木炭と比べて灰分やカリウム分が多いことからアルカリの性質を持ち、水素発酵においては pH 緩衝体としての効果が期待できる。さらに竹炭には細孔が多く存在することから、担体として微生物を固定化させ、水素発酵に係る菌を保持することも期待できる。

本研究では、発酵槽内に担体として竹炭を投入して回分実験および連続実験を行い、pH 調整剤の使用量の低減、水素発酵効率の向上が可能であるかを検討した。

2. 実験方法

(1) 竹炭の性状

表 - 1 に本研究で使用した竹炭の性状を示す。木炭と比較して pH が高いこと、酸に対する緩衝能が高いことが特徴である。

(2) 回分実験

図 - 1 に回分実験の概略図を示す。有効容量 1.0L の三角フラスコを使用し、発生ガスはガスバッグで捕集した。微生物培養液は、土壌菌を種菌に糖みつを基質として、低 pH 条件下で長期間混合培養した汚泥を使用した。混合竹炭を使用した条件では、実験前に竹炭と微生物培養液を十分に混合させた。基質はスキムミルク(森永乳業製ドライミルクはぐくみ)、グルコースを使用した。

実験中はマグネチックスターラで槽内を攪拌し、ウォーターバスを用いて水槽の温度を 37 に制御した。スキムミルクを基質とした実験条件を表 - 2 に、グルコースを基質とした実験条件を表 - 3 に示す。

分析は TOC 計、ガスクロマトグラフ、分光光度計、イオンクロマトグラフ等を用いた。

(3) 半連続実験

図 - 2 に本実験装置の概要を示す。リアクタの有効容積は 2L、槽内を 100rpm で攪拌し、温度はウォーターバスで 37 に設定、3N NaOH 溶液により pH を 6.0 ± 0.01 で制御した。

反応槽に粉末竹炭を担体として 200g 投入したものを添加系とし、竹炭を投入しない対照系との比較実験を行った。基質はグルコースとし、無機塩類(コバルト、ニッケル、第二塩化鉄)と混合して投入した。

種汚泥は、下水処理場の嫌気性消化汚泥を加熱して使用した。熱処理は常圧で 80 、20 分間加熱し、メタン菌を除去した。

表 - 1 竹炭の分析結果

	含水率 (wet-%)	灰分率 900 燃焼 (dry-%)	pH 50g-炭/L (-)	アルカリ度 (mol/100g-炭)
竹炭	6.2	6.9	9.2	2.644
木炭	-	-	5.4	0.040

表 - 2 実験条件(基質:スキムミルク)

項目	単位	Run1-1	Run1-2	Run1-3	Run1-4
全量	L	0.9			
基質種類		-	スキムミルク		
基質投入量	g	0	72		
混合竹炭投入量	g	225	225	225	0
微生物培養液	mL	0		270	
水温		37			

表 - 3 実験条件(基質:グルコース)

	単位	Run2-1	Run2-2	Run2-3	Run2-4
全量	(L)	1.0	1.0	1.0	1.0
基質種類		glucose	glucose	glucose	glucose
基質使用量	(g)	20.0	20.0	20.0	20.0
竹炭使用量	(g)	125	100	75	50
pH調整量(1M HCl)	(mL)	1.3	1.4	0.8	0.0
槽内温度	()	37	37	37	37

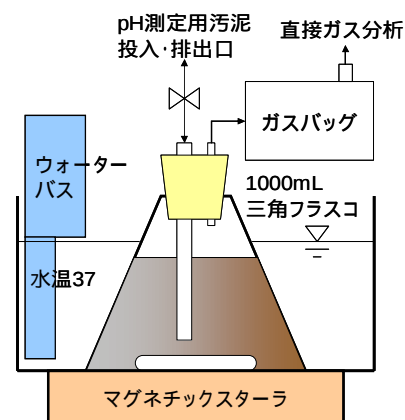


図 - 1 回分装置の概略図

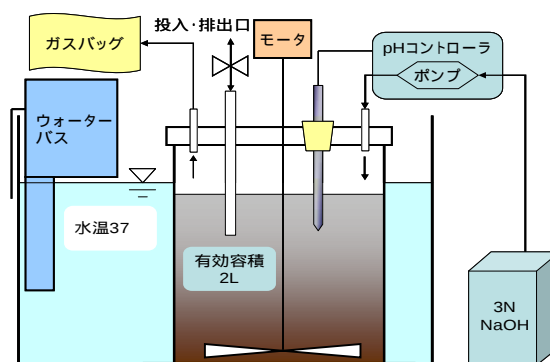


図 - 2 実験で用いた装置の概略図

実験は半回分式で行い、1日1回、1時間静置後にHRT（水理学的滞留時間）が2.5～5日となるよう上澄みを引き抜き、基質と無機塩類を投入した。

3. 実験結果および考察

(1) 回分実験結果

図-3に表-2の条件で、スキムミルク、混合竹炭、微生物培養液量を変えた場合のpHとガス発生量の経日変化を示す。Run1-2は3.5L、Run1-3は4Lのガスが発生し、培養液のみ(Run1-4)の2倍以上の結果となった。また、培養液のみの場合は、添加系と比べてpHの低下が急激であった。このことから、竹炭を添加することでpHの低下が抑えられ、ガス発生量を増大させる効果のあることがわかった。

図-4に表-3の条件で、グルコースを基質として竹炭量を変化させた場合における、竹炭量とガス発生量の関係を示す。竹炭量を増やすことで、ガス発生量が増加することがわかった。また100g/L以上のガス発生量の増加が見られなかったことから、1L中に竹炭を100g以上添加するのが適当だと考えられる。

(2) 半連続実験結果

図-5に添加系と対照系の水素発生量、槽内の酢酸、酪酸、VFA濃度を示す。

竹炭添加系は対照系と比べて水素発生量が多く、6日目から27日目までの総水素発生量は対照系の約1.7倍となった。添加系の槽内VFA濃度は、対照系と比べ約15%低くなり、添加系では酢酸より酪酸濃度が高く、対照系では逆となった。pH調整に使用したNaOH溶液使用量は、対照系と比較して38%低減できた。

以上のことから、竹炭の使用で水素発生効率が向上するとともに、pH調整機能によってアルカリ使用量を低減できることが分かった。これは、竹炭添加系ではVFAの影響が緩和され、発酵槽内の菌相が水素発酵に有利な状態になったためと推測される。

竹炭添加系では26日目以降に水素発生量が低下した。同時にメタンが検出されたことから、竹炭の緩衝効果が低下し、菌相変化が起こったと推測される。

投入グルコースは実験を通して、両系ともほぼ全て分解され、槽内での蓄積は見られなかった。

発生水素収率は添加系Run3で $1.2\text{mol}\cdot\text{H}_2/\text{mol}\cdot\text{glucose}$ 、対照系で $0.6\text{mol}\cdot\text{H}_2/\text{mol}\cdot\text{glucose}$ となり、既存の研究成果と比較しても、同等の水素発生収率が得られた。

4. おわりに

竹炭添加系では、竹炭のもつ酸緩衝能によって発酵に伴う急激なpH低下が抑えられることがわかった。連続実験ではpH調整剤の使用量を抑えガス生成量を増大させることができた。しかし、発生効率の高い状態を長期間持続させることはできなかった。

今後は、定期的なスクリーニング操作、竹炭の交換頻度など、長期運転に関する手法を確立することが必要である。

謝辞

本研究で使用した竹炭は、NPO法人矢作川と三河武士フォーラムの鬼頭俊雄氏から提供を受けたものです。ここに謝意を表します。

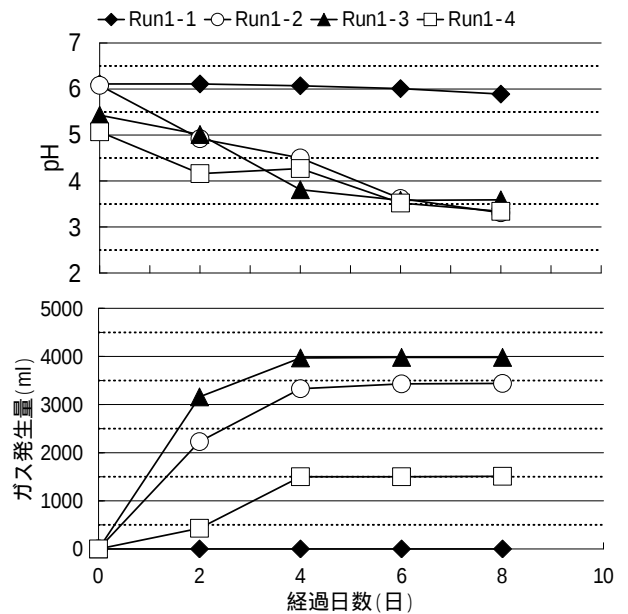


図-3 pH、ガス発生量の経時変化

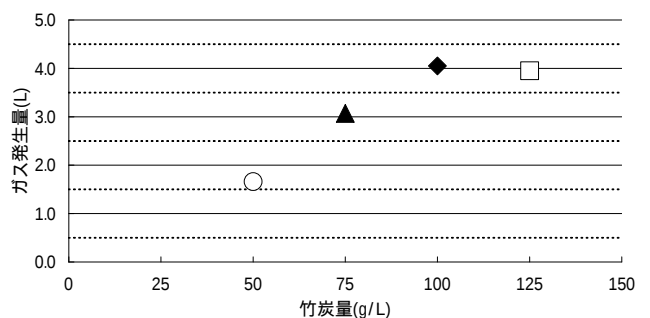


図-4 竹炭量とガス発生量

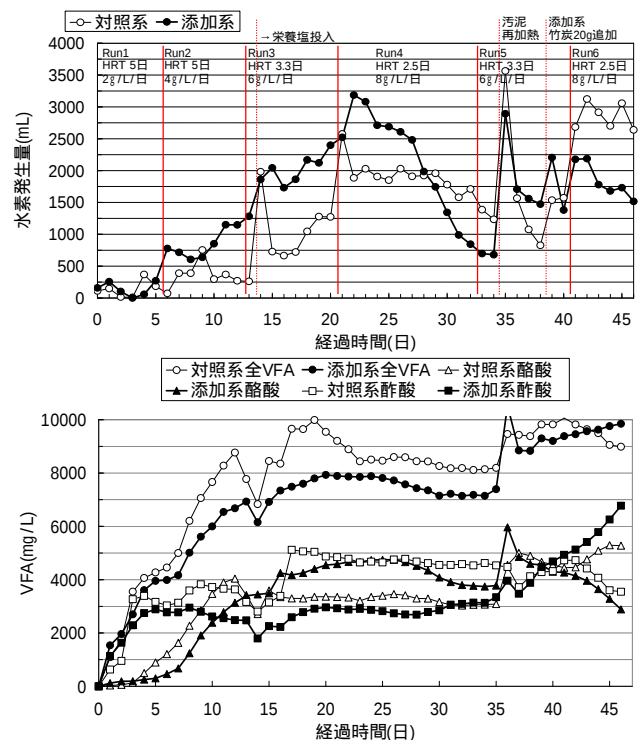


図-5 水素発生量、VFA濃度